УДК 546.161.541.127/.127.4

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В.А. Карелин, А.Н. Страшко, А.В. Дубровин*

Томский политехнический университет *НТЦ «Новые технологии», г. Томск E-mail: vakarelin@tpu.ru

Проведен краткий обзор промышленных технологий получения титановых порошков. Показаны недостатки существующих промышленных хлоридных технологий производства титана. Обоснована необходимость разработки принципиально новой фторидной технологии получения титановых порошков из низкотемпературных фторидных расплавов. Приведена методика приготовления фторидных расплавов с использованием процесса гидрофторирования фторидов лития и натрия безводным фтороводородом, выделяющимся при разложении гидрофторида калия. Описаны процессы, протекающие при электролитическом получении титановых порошков из фторидных расплавов с использованием в качестве расходного реагента тетрафторида титана. Поскольку потенциал выделения титана значительно меньше аналогичных значений потенциалов фторидных солей фторидной эвтектики процесс выделения титана протекает с высоким выходом. Описаны схема лабораторной установки для проведения процесса электролиза и последовательность операций получения катодного осадка. Исследована зависимость влияния катодной плотности тока на выход титана по току и выбраны оптимальные условия проведения электролиза. Представлены основные элементы электролитической установки, внешний вид катода с образовавшимся осадком и отделенный от катода осадок. Приведены экспериментальные результаты по электролитическому получению титана, и показано, что выход по току составляет не менее 93 %. Представлен химический анализ порошка титана, полученные по фторидной технологии, и показано, что содержание примесей в нем не превышает 0,1 мас. %. Порошки, полученные по фторидной технологии.

Ключевые слова:

Фторидный расплав, процесс электролиза, фтор, диоксид и тетрафторид титана, фториды примесей, электролизер, процессы на катоде и аноде.

Введение

Титан, обладающий рядом ценных свойств: высокой прочностью (отнесенной к плотности металла), отличной химической стойкостью по отношению ко многим агрессивным средам и повышенной жаропрочностью, в настоящее время занял лидирующие позиции по использованию в различных областях современной науки и техники.

За последние 60 лет предложено множество новых технологий, направленных на уменьшение стоимости титана, произведенного согласно Krollпроцесса [1]. Тем не менее, эти технологии не увенчались успехом, и исследования по ним были прекращены в период экономического кризиса. В настоящее время рост спроса на титан и высокая стоимость его получения привели к необходимости заменить устаревший Kroll-процесс более эффективными технологиями.

В последнее десятилетие для получения титановых порошков предложен целый ряд технологий:

- PRP процесс (Великобритания), основанный на Са-термическом восстановлении предварительно сбрикетированного TiO₂ [2];
- FFC-процесс (Кембриджский процесс), разработанный в 2000 г., в котором проводят электролиз в расплаве хлорида кальция с использованием катода из предварительно сбрикетированного TiO₂ и и графитового анода [3]. Ожидается, что промышленное производство титана с использованием этого метода будет в три раза дешевле, чем по Kroll-процессу;
- MER-процесс (Materials Electrochemical Research Corporation) [4], поддержан Агентством оборон-

ных исследовательских проектов (DARPA, Beликобритания). Для его проведения исходное ТіО₂-содержащее сырье смешивают с графитсодержащим материалом и связующим или углеродом, который также выступает в качестве связующего для спекания порошков. Управляя процессом карботермического восстановления, получают: соединения Андерссона-Магнелли (Ti_nO_{2n-1}) , аносовит (Ti_3O_5) , полуторный оксид титана (Ti_2O_3), монооксид (TiO) и карбид титана (TiC), а также смеси, содержащие незначительное количество свободного углерода. Кроме того, возможно синтезировать чистый оксикарбид титана (Ti₂OC). Процесс проводят в среде инертного газа или в вакууме в температурном диапазоне 1200–2100 °С [5]. Синтезированный полуфабрикат используют для изготовления композитного анода при получении металлического титана. Существует несколько способов получения, которые можно использовать для производства металлического титана из карботермически восстановленного сырья. Если восстанавливаемый оксид не содержит в качестве примеси остаточного углерода, то его можно использовать в качестве материала катода. Выход по току, определяемый по закону Фарадея, довольно низок, если восстанавливаемый оксид используется в качестве катода и при этом кислород выделяется на катоде. Если щелочные или щелочноземельные металлы осаждаются на катоде, который также содержит восстанавливаемый оксид, то выход по току остается низким. Диффузия металла-восстановителя в используемом в качестве катода оксиде титана в процессе восстановления также происходит с ограниченной скоростью. При использовании композитного анода можно проводить электролиз титана из расплавов, содержащих ионы титана (Ti^{2+}) в расплаве или электролиз катионов титана (Ti^{4+}), выделяющихся при растворении композитного анода;

OS-процесс [6, 7], разработанный в университете Киото (Япония), является результатом объединения электролиза и кальциетермического восстановления смеси оксидов, состоящей из TiO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, и ZrO₂, для получения сплава Ti-29Nb-23Ta-4,6Zr (сплав «TNTZ»). Побочный продукт CaO растворяется в расплаве CaCl₂ вблизи катода. В процессе электролиза он разлагается до металлического кальция и O²⁻. Этот анион удаляется из расплава, в виде газов CO и CO₂, образующихся на аноде. Выделившийся на катоде Ca также растворяется в расплаве CaCl₂ и восстанавливает находящиеся в расплаве оксиды [8].

Эти процессы основаны исключительно на использовании в качестве исходного сырья TiO₂. В описанных способах не приводится сведений о чистоте диоксида титана и методах его получения.

Все описанные способы обладают рядом недостатков, главные из которых:

- необходимость выщелачивания порошка титана из исходного брикета;
- трудности при переводе кальция в пары и контроле содержания паров кальция;
- резкое уменьшение выхода по току в конце процесса;
- загрязнение электролита углеродом за счет растворения связующего при разложении катода;
- необходимость замены анодов из-за их разложения при электролизе с выделением газовой смеси CO/CO₂.

В настоящей работе предложен принципиально новый процесс получения титанового порошка электролизом тетрафторида титана из фторидных расплавов. Цель работы – нахождение оптимальных условий предложенного процесса электролиза.

Для этого выполнены исследования по получению высокочистого металлического порошка титана электролитическим разложением тетрафторида титана или гексафторотитаната калия (K_2 TiF₆) в расплаве низкоплавкой эвтектики фторидных солей щелочных металлов [9]. Для этих целей исследованы тройные эвтектические смеси фторидных солей LiF-KF-NaF и рекомендована для практического использования эвтектика состава 0,5M LiF-0,39M KF-0,11M NaF, имеющая температуру плавления 472 °С и наибольшую электропроводность по сравнению с эвтектиками на основе хлоридных солей [10].

При поглощении тетрафторида титана расплавом фторидного электролита протекает реакция:

 $\text{TiF}_{4(r)} + (\text{LiF-KF-NaF})_{(k)} \rightarrow \text{Li}_{2}(K_{2}, \text{Na}_{2})\text{TiF}_{6(k)}.$ (1)

Степень насыщения фторидного расплава тетрафторидом титана составляет 3...3,5 %.

После проведения насыщения во фторидном электролите протекают процессы диссоциации, описывающиеся реакциями:

$$\operatorname{Li}_{2}(\mathrm{K}_{2},\mathrm{Na}_{2})\operatorname{TiF}_{6(\mathrm{x})} \rightarrow 2\mathrm{K}^{+}(\mathrm{Li}^{+},\mathrm{Na}^{+}) + \operatorname{TiF}_{6}^{2^{-}}, \qquad (2)$$

$$TiF_6^{2-}=Ti^{4+}+6F^-.$$
 (3)

При проведении экспериментальных исследований по осуществлению процесса электролиза на катоде происходит образование металлического порошка титана, а на аноде – элементного фтора по реакциям:

- на катоде $Ti^{4+}+4e \rightarrow Ti^{0}$,
- на аноде $4F^--4e \rightarrow 2F_2^0$,

• в электролите: F⁻+K⁺(Li⁺,Na⁺)=K(Li,Na)F_(ж).

Экспериментальная часть

Исследования проводили на опытной электролитической установке, схема которой приведена на рис. 1.

Тетрафторид титана, находящийся в емкости – 4, нагревают в электропечи – 6 до 300 °С. При этом TiF₄ переходит из твердого состояния в газообразное, т. е. происходит его сублимация. Расход TiF₄ при насыщении эвтектики фторидных солей регулируют с помощью вентиля тонкой регулировки, установленного на корпусе баллона. Измеряя массу баллона с помощью весов ПВ-10 с погрешностью взвешивания ± 5 г, регулируют количество подаваемого в расплав тетрафторида титана.

Общий вид установки электролиза и отдельные узлы представлены на рис. 2.





Исходные фторидные соли имеют очень высокие температуры плавления (t_{пл}): LiF=870, KF=857, NaF=992 °C, поэтому для получения фторидной эвтектики используют гидрофторид калия (KF·HF,









Рис. 2. Опытная установка электролитического разложения тетрафторида титана: а) общий вид установки; б) герметичный электролизер; в) никелированная крышка электролизера; г) графитовый тигель — анод с анодными токоподводами (внизу), металлический катод (вверху) и реторта электролизера (слева)

*t*_п,КF·HF=239 °C) в смеси с фторидами лития и натрия. При нагревании такой смеси происходит разложение KF·HF с образованием LiF·HF и NaF·HF, имеющих t_п, не превышающие 300 °С. Такая смесь сначала переходит в расплавленное состояние, а затем, при увеличении температуры до 472 °С, происходит разложение гидрофторидов всех щелочных металлов с образованием фторидной эвтектики состава LiF-KF-NaF. Выделяющийся безводный НF улавливают на поглотителе ХП-И.

Эвтектику фторидных солей приготавливают, исходя из их соотношения:

Чтобы исключить попадание воды из кристаллогидратов KF·*n*H₂O (где *n*=0,4...1,5), для приготовления эвтектики используют не чистый KF, а его гидрофторид KF·HF (негигроскопичное соединение). Поэтому окончательный состав фторидной эвтектики имеет вид:

12,97 rLiF - 30,459 rKF·HF - 4,62 rNaF,
T. e.
$$\Sigma = 48,05$$
 r
 $\left(\frac{12,97}{48,05}\right) \cdot 100 = 26,99$ mac. % - $\left(\frac{30,459}{48,05}\right) \cdot 100 =$
= 63,39 mac. % - $\left(\frac{4,62}{48,05}\right) \cdot 100 = 9,62$ mac. %.

Полученную фторидную эвтектику насыщают тетрафторидом титана до концентрации 13,33 или 3 мас. % в пересчете на Ті. При насыщении фторидного расплава при 500 °С образуются комплексные соли: K]

$$\mathbf{F}_{(\mathtt{x})} + \operatorname{TiF}_{4(\mathbf{r})} \xrightarrow{\text{500 C}} \mathbf{K}_2 \operatorname{TiF}_{6(\mathtt{x})}, \tag{4}$$

$$NaF_{(m)} + SiF_{4(r)} \xrightarrow{500^{\circ}C} Na_2 SiF_{6(m)}.$$
 (5)

Фторотитанаты лития не образуются, т. к. они при 500 °С нестойки.

Расплав электролита состоит из:

$$\operatorname{LiF}_{(m)} + \operatorname{KF}_{(m)} + \operatorname{NaF}_{(m)} + (\operatorname{K}_{2}\operatorname{TiF}_{6(m)} + \operatorname{Na}_{2}\operatorname{TiF}_{6(m)});$$

(13,33 мас. % по
$$\mathrm{TiF}_4$$
).

В расплаве электролита протекают процессы диссоциации:

$$\operatorname{LiF}_{(\mathrm{x})} \leftrightarrow \operatorname{Li}^{+} + \mathrm{F}^{-}, \qquad (6)$$

$$KF_{(x)} \leftrightarrow K^+ + F^-,$$
 (7)

$$\mathrm{NaF}_{(w)} \leftrightarrow \mathrm{Na}^{+} + \mathrm{F}^{-}, \qquad (8)$$

$$K_{2}TiF_{6(x)} \leftrightarrow 2K^{+} + TiF_{6}^{2-}, \qquad (9)$$

$$Na_{2}TiF_{6(x)} \leftrightarrow 2Na^{+} + TiF_{6}^{2-}, \qquad (10)$$

$$\mathrm{TiF}_{6}^{2-} \leftrightarrow \mathrm{Ti}^{4+} + 6\mathrm{F}^{-}.$$
(11)

Для насыщения полученной фторидной эвтектики тетрафторидом титана через центральный штуцер крышки муфеля (рис. 1) вставляют металлический патрубок рабочего газа (TiF₄) до упора в днище графитового тигля. Затем металлический патрубок рабочего газа поднимают вверх на 3 см, и в этом положении на нем делают метку относительно фланца крышки. Уплотняют сальники патрубка и крышки. Патрубок рабочего газа герметично соединяют металлической трубкой с абсорбером – 2 и емкостью – 4. Абсорбер-поглотитель заполняют мраморной крошкой или химпоглотителем ХПИ. Включают охлаждение крышки муфеля водой, затем включают электрообогрев печи -3, увеличивают температуру в металлическом муфеле, контролируя температуру по показаниям термопары – 10, постепенно увеличивая ее до 500 °С. При температуре муфеля 450...500 °С насыщают расплав эвтектики тетрафторидом титана. Для этого в предварительно нагретой до 300 °C емкости – 4 открывают вентиль тонкой регулировки и регулируют подачу TiF₄ в расплав по убыли массы емкости - 4.

После насыщения расплава тетрафторидом титана вентиль тонкой регулировки закрывают. Заменяют металлический патрубок на стержень-катод, предварительно ослабив сальниковое уплотнение.

Электролизер имеет следующие технические характеристики:

- производительность до 50 г/ч по тетрафториду титана;
- объем муфеля 1,35 дм³;
- сила постоянного тока до 100 А;
- напряжение питания рабочих электродов 2...12 В;
- температура электролита 500...550 °С;
- рабочая поверхность анода 0,0587 м²;
- рабочая поверхность катода 0,0118 м²;
- плотность тока: анодная 0,085...0,13 А/см²; катодная 0,42...0,63 А/см².

Для проведения процесса электролиза на графитовые катод (стержень) и анод (тигель) подают постоянный ток, величину которого варьируют в пределах 50...100 А, а напряжение – в пределах 2...12 В. В ходе процесса электролиза на графитовом катоде происходит образование осадка (порошка титана в расплаве фторидных солей), а на аноде – элементного фтора, который выводят из электролизера и поглощают в абсорбере – 2 химическим поглотителем известковым ХП-И (смесь 96 % Ca(OH)₂ и 4 % NaOH).

После окончания процесса электролиза катод с выделившимся осадком, состоящим из порошка титана в расплаве фторидных солей, поднимают над расплавом электролита, электролизер охлаждают и перед его разгерметизацией продувают инертным газом (аргоном) из баллона – 7.

Внешний вид катода с образовавшимся осадком показан на рис. 3.

Образовавшийся катодный осадок измельчают механическим способом и отмывают от фторидных солей безводным жидким HF при -20 °C. При этом фториды Li, K и Na хорошо растворяются в HF. Их растворимость при -20 °C составляет соответственно 9,3; 9,1 и 19,2 мас. %. Титановый порошок в этих условиях остается в твердом состоянии.

Окончательную отмывку проводят в ацетоне и этиловом спирте.

Результаты и их обсуждение

При проведении процесса электролиза исследовали влияние катодной плотности тока (I_{κ}) на выход титана по току $(\eta_r, \%)$ в катодный продукт, которое показано на рис. 4. Видно, что при плотности тока выше 0,4 А/см² выход титана по силе тока превышает 90 % и при увеличении плотности тока практически не меняется.

Содержание титана в катодном продукте при электролизе TiF_4 во фторидном солевом расплаве находилось в пределах 35...40 мас. %. Оптимальные выходы Ti по току составили η_7 ~90...95 %.

В табл. 1 представлены экспериментальные результаты электролитического получения титана с использованием титанового катода во фторидном электролите LiF-KF-NaF-TiF₄.

Условия электролиза:

- состав электролита, мас. %: LiF(43,5)-KF(47,1)-NaF(1,4)-TiF₄ (8);
- параметры: I_a =0,09...0,13 A/см², t=500...550 °С, τ =6 ч.



Рис. 3. Внешний вид катода после электролиза и снятого с него катодного осадка: а) металлический катод с полученным на нем порошком титана в смеси с электролитом; б) снятый с катода порошкообразный титан в смеси с электролитом



Рис. 4. Влияние катодной плотности тока (*I*_κ) на выход титана по току (η_τ, %)

Таблица 1.	Экспериментальные	результаты	ПО	электролизу
	титана во фторидном электролите			

N⁰	Масса исходного	Переработано, г		Получено	m 0/	
п/п	электролита, г	TiF ₄	Ti c TiF ₄	Ті, г	<i>I</i> I ⊺, 70	
1	1250	100	45,7	45,0	98,5	
2	1875	150	68,6	66,3	96,7	
3	1250	100	45,7	45,0	98,5	
4	1875	150	68,6	66,3	96,7	
5	1625	130	59,4	55,48	93,4	
6	1250	100	45,7	45,0	98,5	

В табл. 2 приведены результаты анализа порошка титана, полученного в результате электролиза TiF₄ в эвтектике фторидных солей (LiF-KF-NaF).

Элемент	Содержание, % мас.		
Ti	основа		
Ni	9.10-4		
Cu	5.10-4		
К	6.10-4		
Li	4,5.10-4		
Na	8.10-5		
Mg	8.10-3		
Fe	5,7.10-3		
Nb	2,9.10-3		
W	<1.10 ⁻²		
Zn	7.10-3		
Cr	9.10-4		
Мо	6.10-4		
Со	8.10-4		
Sn	3.10-4		
Mn	<1.10-4		
Ca, Si	<5.10-3		
Al, Mg, Pb, Zr	8.10-4		

Таблица 2. Химический состав электролитического титанового порошка

Форма частиц полученного титанового порошка – дендритная, размер 80...250 мкм. Распределение по размерам – гауссовское – 90 % частиц находится в диапазоне 130...190 мкм.

При проведении исследований установлено, что процессы наплавки фторидной эвтектики, ее насыщение тетрафторидом титана, электролитическое восстановление протекают стабильно в строгом соответствии с регламентными (заранее установленными) нормами. За счет возможного попадания влаги из воздуха из-за его подсоса через сальниковые уплотнения электродов, а также в результате перегрева стенок и крышки реторты электролизера для обеспечения температурного режима расплава электролита происходит образование и попадание в электролит продуктов коррозии и загрязнения ими электролитического порошка титана. Для исключения образования такого загрязнения крышку и все детали электролизера из нержавеющей стали, находящиеся над расплавом электролита, предварительно покрывают тонкой пленкой электролитического никеля.

Необходимо отметить, что осадок порошка титана с электролитом (катодный осадок) при охлаждении катода до комнатной температуры очень прочно скрепляется с его основой.

Так, при использовании катода из графита снять осадок с его поверхности практически невозможно. С других испытанных катодных материалов осадок снимался только при охлаждении катода в жидком азоте. При этом вместе с катодным осадком с катода удалялась видимая на глаз пленка толщиной 1...2 мм из материала катода. При измельчении осадка и его отмывке происходило механическое загрязнение электролитического порошка кремния металлическими примесями. Такое загрязнение порошка кремния металлическими примесями удалось исключить при использовании катода из титана.

Выводы

- 1. При электролитическом получении титанового порошка установлено, что в процессе растворения TiF_4 во фторидной эвтектике солей щелочных металлов LiF-KF-NaF образуется комплексная соль – $\mathrm{Li}_2(\mathrm{K}_2,\mathrm{Na}_2)\mathrm{TiF}_{6(\mathtt{x})}$, хорошо растворяющаяся во фторидном расплаве.
- В процессе электролиза Li₂(K₂,Na₂)TiF_{6(ж)} на титановом катоде образуется порошок титана, находящийся в смеси с фторидной эвтектикой, поэтому необходимо провести их разделение.
- При оптимальных условиях проведения электролиза тетрафторида титана во фторидном солевом расплаве выход титана в катодный продукт достигает 93,4...98,5 мас. %, что намного выше, чем при магниетермическом восстановлении тетрахлорида титана при проведении Kroll-процесса.
- 4. Содержание примесей в порошке титана после отмывки от фторидной эвтектики не превышает 0,1 %, что гораздо меньше, чем в титановой губке, выпускаемой Российскими промышленными предприятиями, например производственным объединением «АВИСМА» (г. Березники, Пермский край) марок ТГ-90, ТГ-100 и др. по ГОСТ 17746-96.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х кн. / С.С. Коровин, Г.В. Зимина, А.М. Резник и др. / под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996. – 360 с.
- Zheng H., Okabe T.H. Production of Titanium Powder Directly from Titanium Ore by Preform Reduction Process (PRP) // 5th UT2 Graduate Student Workshop (University of Tokyo-University of Toronto). 2006. URL: www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/for_students/parts/pdf/060312_TMS_SanAntonio_ Presen_Zheng.pdf (дата обращения: 25.04.2013).
- Jiao S., Ning X., Huang K., Zhu H. Electrochemical dissolution behavior of conductive TiC_xO_{1-x} solid solution. – Pure Appl. Chem. – 2010. – V. 82. – № 8. – Р. 1691–1699. URL: www.unsworks.unsw.edu.au/fapi/datastream/unsworks: 7204/SOURCE02 (дата обращения: 28.04.2013).
- Withers J.C., Cardarelli F., Laughlin J., Loutfy R.O. Recent improvements for electrowinning titanium metal from composite anodes. 2009. URL: www.francoiscardarelli.ca/PDF_Files/Article_Cardarelli_MER_Process.pdf (дата обращения: 14.11.2010).
- Thermal and Electrochemical Process for Metal Production. US patent. 7794580 USA. US Patent App. 2007/0029208. URL:

http://www.freepatentsonline.com/7794580.html (дата обращения: 21.09.2013).

- Kawasoe Y., Masumoto T., Suzuki K., Inoue A. Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys. – Metall. Mater. Trans. – 1997. – V. 37A. – № 11. – P. 269–296.
- Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K. Calciothermic Reduction of Titanium Oxide and in-city Electrolysis in molten CaCl₂. – Metall. Mater. Trans. – 2003. – V. 34B. – № 6 (June). – P. 287–295.
- Osaki S., Sakai H., Suzuki R.O. Direct Production of Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr Biomedical Alloy from Oxide Mixture in Molten CaCl₂. – J. Electrochemical Society. – 2010. – V. 157 (8) E. – P. 117–121.
- Карелин В.А., Карелин А.Й. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов: монография / отв. ред. В.А. Матюха. – Томск: Изд-во НТЛ, 2002. – 184 с.
- Карелин В.А., Петракова О.Г., Ковалев С.В. Фторидная технология переработки молибденитовых концентратов // Технология и автоматизация атомной энергетики: Сб. докл. отрасл. науч.техн. конф. – Северск, 2003. – Северск: Изд-во СГТИ, 2003. – С. 29–32.

Поступила 16.05.2013 г.

UDC 546.161.541.127/.127.4

ELECTROLYTIC PRODUCTION OF TITANIUM POWDERS IN FLUORIDE FUSIONS

V.A. Karelin, A.N. Strashko, A.V. Dubrovin*

Tomsk Polytechnic University *Novye tekhnologii, Tomsk

The authors have carried out a brief overview of industrial techniques for preparing titanium powders. The paper introduces the disadvantages of the existing industrial chloride techniques for preparing titanium. The necessity to develop a fundamentally new fluoride technique for producing titanium powders from low-temperature fluoride fusions was proved. The article introduces the technique of preparing fluoride fusions applying lithium and sodium fluoride hydrofluorination by anhydrous hydrogen fluoride; the latter is extracted at potassium hydrofluoride decomposition. The authors describe the processes occurring at electrolytic production of titanium powders from fluoride fusions using titanium tetrafluoride as a consumable agent. As titanium deposition potential is much lower than the same values of potential for fluoride salts of fluoride eutectic titanium is extracted with high yield. The paper describes the scheme of the laboratory unit for electrolysis and the sequence of cathode deposit production. The dependence of cathodic current density influence on titanium current yield was studied; the optimal conditions for electrolysis were selected. The paper demonstrates the experimental is unit, cathode appearance with the deposit formed and separate deposit were introduced. The paper demonstrates the experimental the technique proposed is introduced; the admixture content in it does not exceed 0,1 wt. %. Powders prepared by the fluoride technique contain far less quantity of impurities than titanium sponge produced by the industrial chloride technique.

Key words:

Fluoride fusion, electrolysis, fluorine, dioxide and tetrafluoride of titanium, impurity fluoride, electrolyzer, processes on cathode and anode.

REFERENCES

- Korovin S.S., Zimina G.V., Reznik A.M. Redkie i rasseyannye elementy. Khimija i tehnologija (Rare elements. Chemistry and technique). Moscow, MISIS, 1996. 360 p.
- Zheng H., Okabe T.H. Production of Titanium Powder Directly from Titanium Ore by Preform Reduction Process (PRP). 5th UT2 Graduate Student Workshop (University of Tokyo-University of Toronto). 2006. Available at www.okabe.iis.utokyo.ac.jp/japanese/for_students/parts/pdf/060312_ TMS SanAntonio Presen Zheng.pdf (accessed 25 April 2013).
- Jiao S., Ning X., Huang K., Zhu H. Electrochemical dissolution behavior of conductive TiC_xO_{1-x} solid solution. *Pure Appl. Chem*, 2010. 82, 8, pp. 1691–1699. Available at www.unsworks.unsw. edu.au/fapi/datastream/unsworks:7204/SOURCE02 (accessed 28 April 2013).
- 4. Withers J.C., Cardarelli F., Laughlin J., Loutfy R.O. Recent improvements for electrowinning titanium metal from composite anodes. 2009. Available at www.francoiscardarelli.ca/PDF_Files/Article_Cardarelli_MER_Process.pdf (accessed 14 November 2010).
- 5. Thermal and Electrochemical Process for Metal Production. US patent 7794580 USA. US Patent App. 2007/0029208. Available at

 $\label{eq:http://www.freepatentsonline.com/7794580.html (accessed 21 September 2013).$

- Kawasoe Y., Masumoto T., Suzuki K., Inoue A. Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys. *Metall. Mater. Trans*, 1997. 37A, 11, pp. 269–296.
- Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K. Calciothermic Reduction of Titanium Oxide and in-city Electrolysis in molten CaCl₂. *Metall. Mater. Trans*, 2003. 34B, 6 (June), pp. 287–295.
- Osaki S., Sakai H., Suzuki R.O. Direct Production of Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr Biomedical Alloy from Oxide Mixture in Molten CaCl₂. J. Electrochemical Society, 2010. 157 (8) E, pp. 117-121.
- 9. Karelin V.A., Karelin A.I. *Ftoridnaya tekhnologiya pererabotki kontsentratov redkikh metallov* (Fluoride technique for processing rare metal concentrates). Tomsk, NTL, 2002. 184 p.
- Karelin V.A., Petrakova O.G., Kovalev S.V. Ftoridnaya tekhnologiya pererabotki molibdenitovykh kontsentratov (Fluoride technique for processing molybdenum concentrate). *Tehnologiya i avtomatizatsiya atomnoy energetiki: Nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya* (Scientific and technical conference: Technique and automation of atomic energy). Seversk, SGTI, 2003. pp. 29–32.